

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全性高度化推進研究事業）
分担研究報告書

ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究
分担研究課題 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査

分担研究者 中川礼子 福岡県保健環境研究所

研究要旨

プラスチックの難燃剤として添加される臭素系化合物は、その製造過程やそれらを含むプラスチックの焼却で臭素化ダイオキシン（PBDD/DF）を生成することが明らかにされている。臭素系難燃剤特に臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）はその残留性・蓄積性が大きく、発ガン性や神経発達に関する毒性データも最近散見されるようになった。しかし、これらPBDD/DF及びPBDEによる食品汚染に関して現在までに得られているデータは少なく、ヒトへの曝露量を正確に推定することは困難である。そこで、食品の汚染の実態を明らかにし、ヒトへの曝露量について評価することが食品の安全確保の上で急務となっている。本研究では（1）個別試料として、三地域から採取した生鮮魚介類 44 試料、魚介加工食品として 1 試料について調査を実施した。その結果、中国・四国地域の 7 種の生鮮魚類に 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF を、タイに 2, 3, 7, 8-TeBDD を、アナゴに 2, 3, 7, 8-TeBDF 及び 3-Br-2, 7, 8-CDF を検出したが、その他の二地域の魚介類からは検出されなかった。PBDE については、すべての魚介類から検出されたが、中部地域の魚介類が他の二地域のものよりも総濃度が高い傾向が認められた。異性体別構成では、主として、4 臭素化体の寄与が大きく、底質に棲息する魚類については、十臭素化体 DBDE の寄与も大きかった。また、PBDE 濃度は脂肪含量との相関傾向が認められた。（2）関連化合物質（難燃剤）の一つである四臭素化ビスフェノール A（TBBPA）の微量分析法を検討し、個別食品試料及びマーケットバスケット試料の第 1 群から 13 群について汚染調査を実施した。これらを基に、1 日摂取量を推定した。

研究協力者

芦塚由紀
(福岡県保健環境研究所)
堀 就英
(福岡県保健環境研究所)
飛石和大
(福岡県保健環境研究所)
佐々木久美子
(国立医薬品食品衛生研究所)

A. 研究目的

難燃剤はテレビなど家電製品やコンピュータに使用されるプラスチックへ結合させるか、または、単に添加され使用される。他には、織物製品のコーティング剤などに拡大使用されている。近年、工場排水が流入する河川や湾内に棲息する魚介類や職場や家庭内ダストで曝露されたヒトの血液・母乳において、難燃剤による汚染が問題となった。特に、臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）は、それ自身残留性・蓄積性が著

しいことから、最近、本物質に関する報告が散見されるようになってきている¹⁾。一例として、母乳中のPBDE濃度が北欧の研究で、1972年から1997年まで指数関数的に増加していることが明らかになり注目された²⁾。本物質の様々な毒性が報告されていることに加え、製品そのものに不純物として高毒性臭素化ダイオキシン(PBDD/DF)が存在する可能性が高いこと、また、焼却炉での不完全燃焼により、PBDD/DFが非意図的に生成することから、本物質の使用が問題となっている。2001年、日本人脂肪中にPBDD/DF及びPBDEを検出した報告がある³⁾。現在、ヨーロッパ国内では使用規制を設けるなどの対策がとられているが、電化製品の輸入に伴う汚染問題が依然として残されている。日本では、ヒトや動物など生態系に入りにくいと言われてきた十臭素化ジフェニルエーテル(DBDE)を初期から採用している。本物質の国内需用量は1990年の1万トンピークとして2003年には2200トンと業界の自主規制により減少している⁴⁾が、一方で、PBDE以外の物質テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)の使用量が増加した。以上の産業的背景の中、ヒトの健康を守るため、主たる汚染経路である食品について有害臭素化合物の汚染実態を明らかにすることが急務である。

初年度である平成16年度は、計画に掲げたように、食品を介したヒトへの曝露量を推定し、食品による健康被害を回避する資料を提供するために、我々が確立した微量分析法によって、三地域から採取した生鮮魚介類45試料について調査を実施した。また、関連化合物(難燃剤)の一つであるTBBPAの微量分析法を検討し、個別食品試料及びマーケットバスケット試料の第1群から13群について汚染調査を実施した。

B. 研究方法

1. 個別食品における臭素化ダイオキシン

及び臭素化ジフェニルエーテル汚染実態調査

1-1 実験材料

個別食品試料の調製 生鮮魚介類として、九州地方(天草)、中部地方(三河湾、伊勢湾)、中国・四国地方(瀬戸内海)の鮮魚店から、各々15件計45試料を購入した。内訳は表1に示のように、生鮮魚介は44試料、加工食品は1試料であった。試料は可食部をそれぞれフードプロセッサーで均一化し、分析に供するまで、-20℃で保存した。

1-2 カラムクロマトグラフィー

・シリカゲルカラムクロマトグラフィー：130℃、3時間活性化したシリカゲル(Wako S-1, 和光純薬工業社製)2gを、内径15mm、長さ400mmのカラムに乾式充填し、さらに無水硫酸ナトリウムを10mm積層した。これにヘキサン100mLを流下しコンディショニングした。

・フロリジルカラムクロマトグラフィー：130℃、3時間活性化したフロリジル(関東化学社製に1%のヘキサン洗浄水を加えてコンディショニングした。この5gを内径15mmのカラムに乾式充填し、さらに無水硫酸ナトリウム10mmを積層した。これにヘキサン100mLを流下しコンディショニングした。

・活性炭カラムクロマトグラフィー：内径8mmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、活性炭(トルエンで30時間還流洗浄したナカライテスク社製活性炭を無水硫酸ナトリウムに対して0.1%になるように混合したもの)2g、さらに無水硫酸ナトリウム2gを積層した。

1-3 臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテル標準品及び標準溶の調製

ポリブロモダイオキシン類(TeBDD/DF~HxBDD/DF)の11標準品及びその¹³Cラベル体6標準品、モノブロモポリクロロダイオキ

シン類の8標準品 (MoBTriCDD/DF, MoBTeCDD/DF, MoBPcCDD, MoBHxCDD, MoBTeCDD-¹³C) をCambridge Isotope Laboratories社から購入し、それぞれの標準原液100ng/mL溶液(6臭素化は200ng/mL)を調製した。クリーンアップスパイク溶液として、¹³Cラベル化臭素化ダイオキシン類5ng/mLノナン溶液を作成した(表2)。

臭素化ジフェニルエーテル標準品は関東化学(株)よりシリンジスパイクとして¹³C₁₂-22'344'5'-HexaBDE(MBDE-138-IS (Wellington Laboratories社製)を、また、クリーンアップスパイクとして11種混合の標準液(MBDE-MXC)を購入し、各々5ng/mLノナン溶液を作成した。なお、検量線用標準液はBDE-CVS-Eを使用した。(表3-1~3-2)。表4-1~4-3にPBDD/DF、MoBPCDD/DF及びPBDEのモニターイオンを示す。

1-4 機器及び装置

1-4-1 臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテルの測定

測定機器

高分解質量分析計(HRMS): Micromass社製 Autospec ULTIMA、分解能: 10000
イオン源温度270°C

高分解ガスクロマトグラフ(HRGC):

Hewlett Packard社製 HP6890

カラム1: J&W社製 DB-5 0.25mmi. d. x 30m、膜厚 0.1 μm

カラム2: Quadrex社製 MP65HT

0.25mmi. d. x 25m、膜厚 0.1 μm

注入方法: スプリットレス

注入口温度: 260°C

昇温条件: 130°C ~20°C /min~240°C ~5°C/min~320°C (7.5min)

1-4-2 試料の凍結乾燥 VIRTIS社製
凍結乾燥機 AD 2.0 ES-BC

1-4-3 高速溶媒抽出

機器: DIONEX社製 ASE-300

抽出セル: 99mL 抽出物捕集バイアル:
200mL容量

抽出条件: オープン温度100°C

抽出圧力: 1500psi

オープン昇温時間: 7分 設定温圧保持時間: 10分

フラッシュ容積: セル容量の40%

ガスパージ時間: 120秒

静置サイクル数: 3回

ハイドロマトリックス: 使用する前にアセトン/ヘキサン(2:1)で予め洗浄。

1-5 実験操作

試料の調製 均一試料約100gを特注ビーカー(径9cm x高さ7cm)に精確に秤量し、-20°Cで凍結した後、凍結乾燥機で約35時間かけて、乾燥させた。乾燥した検体はスパーテルで細かく砕き、ハイドロマトリックスを混ぜながら、各一検体につき、高速溶媒抽出装置の抽出セル(99mL)2本に充填した。クリーンアップスパイク¹³C-PBDDs/DFs(250~1000pg)、1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD-¹³Cを100pg及び¹³C-PBDEs(500~2500)を添加後、1-4-3の条件(100°C、1500psi、抽出溶媒はヘキサン)で、高速溶媒抽出した。抽出液は40°C以下で約100mLになるまで減圧濃縮(以下減圧濃縮はすべて40°C以下で実施)した。硫酸20mLで3回処理を行い、ヘキサン洗浄水20mLで洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、各ヘキサン検液を5mLまで濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーに供し、10%ジク

表1 試験に供した個別食品

2004.10.7 購入

購入場所：九州

| | 魚名 | 天然・養殖の別 | 採取地 | 尾分 | 体長(cm) | 体重(g) / 尾 |
|----|-------|---------|-----|-----|--------|-----------|
| 1 | マアジ | 天然 | 天草 | 3 | 30 | 314 |
| 2 | アナゴ | 天然 | 天草 | 4 | 52 | 233 |
| 3 | アラカブ | 天然 | 天草 | 8 | 18.5 | 128 |
| 4 | ヤリイカ | 天然 | 長崎 | 2 | 36.5 | 247.4 |
| 5 | コバイワシ | 天然 | 長崎 | 20 | 14.5 | 30.7 |
| 6 | エビ足赤 | 天然 | 熊本 | 16 | 15.5 | 37.2 |
| 7 | カマス | 天然 | 天草 | 5 | 30 | 237 |
| 8 | キビナゴ | 天然 | 四国 | 191 | 8.5 | 4.5 |
| 9 | クツゾコ | 天然 | 天草 | 2 | 44 | 464 |
| 10 | マサバ | 天然 | 天草 | 2 | 30 | 376 |
| 11 | タイ | 天然 | 天草 | 4 | 22.5 | 264.9 |
| 12 | タチウオ | 天然 | 熊本 | 切り身 | — | — |
| 13 | ツケアミ | 加工食品 | 熊本 | — | — | — |
| 14 | ヒラメ | 天然 | 天草 | 2 | 39 | 632 |
| 15 | モチ魚 | 天然 | 天草 | 7 | 20 | 156 |

2004.12.14 購入

購入場所：中部

| | 魚名 | 天然・養殖の別 | 採取地 | 尾分 | 長(cm) | 体重(g) / 尾 |
|----|-------|---------|-----|----|-------|-------------|
| 1 | アジ | 天然 | 三河湾 | 5 | 23 | 1130g / 5尾 |
| 2 | スルメイカ | 天然 | 三河湾 | 2 | 40 | 600g / 2尾 |
| 3 | カマス | 天然 | 三河湾 | 5 | 31 | 1170g / 5尾 |
| 4 | キス | 天然 | 三河湾 | 15 | 17 | 690g / 15尾 |
| 5 | サゴシ | 天然 | 伊勢湾 | 2 | 40 | 562g、548g |
| 6 | サバ | 天然 | 伊勢湾 | 2 | 34 | 640g、636g |
| 7 | サワラ | 天然 | 伊勢湾 | 1 | 67 | 2680g |
| 8 | スズキ | 天然 | 伊勢湾 | 1 | 45 | 1230g |
| 9 | セイゴ | 天然 | 伊勢湾 | 2 | 41 | 1550g / 2尾 |
| 10 | タイ | 養殖 | 伊勢湾 | 2 | 31 | 1080g、1060g |
| 11 | タイ | 養殖 | 伊勢湾 | 1 | 36.5 | 917.6 |
| 12 | タイ | 養殖 | 伊勢湾 | 1 | 38 | 1072.9 |
| 13 | タコ | 天然 | 三河湾 | 2 | — | 872g / 2尾 |
| 14 | ブリ | 養殖 | 伊勢湾 | 1 | 73 | 約3kg (半身) |
| 15 | ボラ | 天然 | 伊勢湾 | 2 | 46 | 1480g、1220g |

2005.2.22 購入

購入場所：中国・四国

| | 魚名 | 天然・養殖の別 | 採取地 | 尾分 | 体長(cm) | 体重(g) / 尾 |
|----|------|---------|-----|-----|----------|------------------|
| 1 | 地アジ | 天然 | 瀬戸内 | 11 | 18.5 | 700g / 11尾 |
| 2 | アナゴ | 天然 | 瀬戸内 | 7 | 38 | 700g / 7尾 |
| 3 | エビ | 天然 | 瀬戸内 | 34 | 14.5 | 597 / 34尾 |
| 4 | カキ | 養殖 | 岡山 | 46 | 7.5 | 726g / 46個 / パック |
| 5 | カレイ | 天然 | 瀬戸内 | 6 | 26 | 956g / 6尾 |
| 6 | ゲタ | 天然 | 下津井 | 4 | 35 | 1010 / 4尾 |
| 7 | サゴシ | 天然 | 山陰 | 1 | 52 | 750g / 1尾 |
| 8 | サヨリ | 天然 | 瀬戸内 | 14 | 32 | 950g / 14尾 |
| 9 | マダイ | 天然 | 瀬戸内 | 1 | 39 | 1000g / 1尾 |
| 10 | マダイ | 養殖 | 瀬戸内 | 2 | 36.5, 38 | 750g / 1尾 |
| 11 | イイダコ | 天然 | 岡山 | 3 | 28 | 628g / 3尾 |
| 12 | ハモ | 天然 | 瀬戸内 | 切り身 | — | 771g / 切り身 |
| 13 | マグロ | 天然 | 日本海 | 切り身 | — | 602g / 切り身 |
| 14 | ママカリ | 天然 | 瀬戸内 | 35 | 11 | 400g / 35尾 |
| 15 | メバル | 天然 | 瀬戸内 | 7 | 24 | 1500g / 7尾 |

表 2 PBDDs 及び PBDFs の標準物質

| 臭素化ダイオキシン類標準品 Cambridge Isotope Laboratories 社 (米国) 製 | |
|---|--|
| Native-PBDD | Native-PBDF |
| 2,3,7,8-TeBDD 1,2,3,7,8-PeBDD 1,2,3,4,7,8-HxBDD 1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD OBDD | 2,3,7,8-TeBDF 1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF 1,2,3,4,7,8-HxBDF 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF |
| ¹³ C ₁₂ -PBDD | ¹³ C ₁₂ -PBDF |
| ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD/ ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD ¹³ C ₁₂ -OBDD | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF (ISS) |
| Native-MonobromopolychloroDD | Native-MonobromopolychloroDF |
| 2-Bromo-3,7,8-TriCDD 1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD 2-Bromo-3,6,7,8,9-PentaCDD 1-Bromo-2,3,6,7,8,9-HexaCDD 1-Bromo-2,3,4,6,7,8,9-HeptaCDD | 3-Bromo-2,7,8-TriCDF 1-Bromo-2,3,7,8-TeCDF |
| ¹³ C ₁₂ -MonobromopolychloroDD | |
| ¹³ C-1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD | |

表 3-1 PBDEs の標準物質

| 臭素化ジフェニルエーテル類標準品 Wellington Laboratories 社 (米国) 製 (5000 ng/mL ノナン溶液) MBDE-MXC (クリーンアップスパイク用) | |
|---|--|
| ¹³ C ₁₂ -4-BDE (#3) ¹³ C ₁₂ -4,4'-DiBDE (#15) ¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TriBDE (#28) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TetraBDE (#47) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5'-PentaBDE (#99) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5',5'-HexaBDE (#153) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5',6'-HexaBDE (#154) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6'-HeptaBDE (#183) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',6',6'-OctaBDE (#197) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,6,6'-OctaBDE (#207) ¹³ C ₁₂ -DecaBDE (#209) | |
| MBDE-138-IS (シリンジスパイク用) | |
| ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',6-HexaBDE (#138) | |

表 3-2 PBDEs の標準物質

| | |
|---|---|
| 臭素化ジフェニルエーテル類検量線用標準品 | |
| Wellington Laboratories 社 (米国) 製 | |
| (NativePBDE 1,5,20,100,400 ng/mL, ¹³ C ₁₂ -PBDE, 100 ng/mL ノナン溶液) | |
| Native PBDE | ¹³ C ₁₂ -PBDE |
| 2,2',4'-TriBDE (#17) | |
| 2,,4,4'-TriBDE (#28) | ¹³ C ₁₂ -2,,4,4'-TriBDE (#28) |
| 2,2',4,5'-TeBDE (#49) | |
| 2,3',4',6'-TeBDE (#71) | |
| 2,2',4,4'-TeBDE (#47) | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TeBDE (#47) |
| 2,3',4,4'-TeBDE (#66) | |
| 3,3',4,4'-TeBDE (#77) | |
| 2,2',4,4',6-PeBDE (#100) | |
| 2,3',4,4',6-PeBDE (#119) | |
| 2,2',4,4',5-PeBDE (#99) | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5-PeBDE (#99) |
| 2,2',3,4,4'-PeBDE (#85) | |
| 3,3',4,4',5-PeBDE (#126) | |
| 2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154) | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154) |
| 2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153) | ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153) |
| 2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138) | |
| 2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156) | |
| 2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184) | |
| 2,2',3,4,4',5',6-HpBDE (#183) | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6-HpBDE (#183) |
| 2,3,3',4,4',5',6-HpBDE (#191) | |
| 2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197) | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197) |
| 2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196) | |
| 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207) | ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207) |
| 2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206) | |
| DeBDE (#209) | |
| ¹³ C ₁₂ - 2,2',3,4,4',6-HxBDE (#138) :100ng/mL | |

表 4-1 PBDDs/DFs 測定に用いたモニターイオン

| | 定量イオン | 確認イオン |
|--------------------------------------|----------|----------|
| TeBDD | 499.6904 | 497.6924 |
| PeBDD | 577.6009 | 579.5989 |
| HxBDD | 655.5114 | 657.5094 |
| TeBDF | 483.6955 | 481.6975 |
| PeBDF | 561.6060 | 563.6039 |
| HxBDF | 641.5145 | 641.5144 |
| HpBDF | 719.4248 | 721.4228 |
| OBDD | 815.3282 | 813.3302 |
| ¹³ C ₁₂ -TeBDD | 511.7307 | |
| ¹³ C ₁₂ -PeBDD | 589.6412 | |
| ¹³ C ₁₂ -HxBDD | 663.5295 | |
| ¹³ C ₁₂ -OBDD | 827.3685 | |
| ¹³ C ₁₂ -TeBDF | 495.7357 | |
| ¹³ C ₁₂ -PeBDF | 573.6462 | |

表 4-2 MonoBromoPolyChloroDDs/DFs 測定に用いたモニターイオン

| | 定量イオン | 確認イオン |
|----------------------------------|----------|----------|
| Mono-Bromo-TriCDD | 365.8436 | 367.8410 |
| Mono-Bromo-TeCDD | 399.8045 | 401.8019 |
| Mono-Bromo-PentaCDD | 435.7628 | 433.7655 |
| Mono-Bromo-HexaCDD | 469.7237 | 467.7265 |
| Mono-Bromo-HeptaCDD | 503.6847 | 505.6819 |
| Mono-Bromo-TriCDF | 349.8487 | 351.8460 |
| Mono-Bromo-TeCDF | 383.8096 | 385.8070 |
| ¹³ C-Mono-Bromo-TeCDD | 411.8448 | — |

表 4-3 PBDEs 測定に用いたモニターイオン

| | 定量イオン | 確認イオン |
|---------------------------------------|----------|----------|
| TriBDE | 405.8027 | 407.8006 |
| TeBDE | 485.7111 | 483.7132 |
| PeBDE | 565.6196 | 563.6216 |
| HxBDE | 643.5301 | 641.5321 |
| HpBDE | 721.4406 | 723.4386 |
| OBDE | 641.5145 | 639.5160 |
| NoBDE | 719.4250 | 721.4230 |
| DBDE | 799.3335 | 797.3355 |
| ¹³ C ₁₂ -TriBDE | 417.8429 | — |
| ¹³ C ₁₂ -TeBDE | 497.7516 | — |
| ¹³ C ₁₂ -PeBDE | 575.6622 | — |
| ¹³ C ₁₂ -HxBDE | 655.5708 | — |
| ¹³ C ₁₂ -HpBDE | 733.4809 | — |
| ¹³ C ₁₂ -OBDE | 653.5547 | — |
| ¹³ C ₁₂ -NoBDE | 731.4652 | — |
| ¹³ C ₁₂ -DBDE | 811.3737 | — |

ロクロメタン／ヘキサン150mLで溶出させた。本画分はポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)及びポリ臭素化ダイオキシン(PBDDs/DFs)の溶出画分である。これを減圧濃縮し、フロリジルカラムクロマトグラフィーに供した。負荷後、ヘキサン150mLで溶出させ第一画分(PBDEs溶出画分)、ついでジクロロメタン／ヘキサン(60:40, v/v) 200 mLで溶出させ第二画分(PBDDs/DFs溶出画分)を得た。第一画分(PBDEs溶出画分)は減圧濃縮し、約1mLとしたのち、DMSO分配により精製した。最後にシリンジスパイ

クの¹³C₁₂-2, 2', 3, 4, 4', 6-HxBDE(#138) (1ng)を加え、濃縮後、ノナン25 μLに転溶し、HRGC/HRMSによるPBDEs測定に供した。一方、第二画分(PBDDs/DFs溶出画分)は5mLまで減圧濃縮後、活性炭カラムクロマトグラフィーに供し、10%ジクロロメタン／ヘキサン50mL及びトルエン200mLで溶出し、トルエン画分をPBDDs/DFs画分とし、減圧濃縮した。残渣を少量のヘキサンに溶解し、シリンジスパイクの¹³C₁₂-OCDD (125pg)、¹³C₁₂-2, 3, 4, 7, 8-PeBDF (250pg)を加え、濃縮後、ノナン25 μLに転溶し、HRGC/HRMSによ

るPBDDs/DFs及びMonoBPCDDs/DFs（モノブ
ロモポリクロロダイオキシン類）測定に供
した。

2. テトラブロモビスフェノールA(TBBPA) の分析

2-1 実験材料

2-1-1 トータルダイエット試料

2002年に国民栄養調査および県民栄養調
査をもとに調整した福岡県のトータルダイ
エット試料（第1群から第13群まで）を分
析した。第10群、第11群、第12群はn=2で
行った。

2-1-2 個別食品

2001年9月から2004年2月までの間に購入
した生鮮魚介類、加工食品、海藻類の個別
食品を分析試料として用いた。（表5）

生鮮魚介類として、サンマ、アジ、イサキ、
ヤズ、サバ、カワハギ、イワシ、タイ（2
件）、ブリ、キハダマグロ、マス、イシダ
イ、スズキ、ヤリイカ、アゲマキ、カキ（2
件）の18検体、加工食品として、ウナギ（蒲
焼き）、開きアジ、鯛すぼまき、魚肉ソー
セージ、煮干しの5検体、海藻類として、
ノリ、ワカメ、ヒジキ、昆布の4検体を用
いた。試料は皮を除く可食部をそれぞれフ
ードプロセッサで均一化し、分析に供す
るまで-20℃で保存した。

表5 個別試料の調製（平成13年9月-平成16年2月に購入）

| | 検体名 | 産地 | | 検体名 | 産地 |
|-------------|--------|-------|------------------|---------|-----|
| 生 鮮 魚 | サンマ | 横須賀 | 生 鮮 魚 | ヤリイカ | 長崎 |
| | アジ | 長崎 | | アゲマキ | 韓国 |
| | イサキ | 佐賀関 | カキ1 | 福岡 | |
| | ヤズ | 長崎 | カキ2 | 福岡 | |
| | サバ | 五島 | 加 工 食 品 | うなぎの蒲焼き | 鹿児島 |
| | カワハギ | 鐘崎 | | 開きアジ | 八代 |
| | イワシ | 北海道 | | 鯛のすぼまき | 長崎 |
| | タイ1 | 長崎 | | 魚肉ソーセージ | 五島 |
| | タイ2 | 北九州 | | 煮干し | 愛媛 |
| | ブリ | 長崎 | 海 藻 類 | ひじき | 不明 |
| | キハダマグロ | 台湾 | | 昆布 | 三陸 |
| | マス | ノルウェー | | ワカメ | 鳴門 |
| | イシダイ | 北九州 | | ノリ | 不明 |
| | スズキ | 北九州 | | | |

2-2 標準溶液及び試薬

標準品はCambridge Isotope Laboratori
es社のテトラブロモビスフェノールA 標準
溶液（50 μg/mLメタノール溶液）及びテト
ラブロモビスフェノールA-ring-¹³C₁₂（50 μ
g/mLメタノール溶液）を使用した。テトラ
ブロモビスフェノールA-ring-¹³C₁₂はクリ
ンアップスパイクに使用した。シリンジ
スパイクには関東化学社製のInternal
standard Mix 25（クリセン-d₁₂、アセナフ
テン-d₁₀、ピレン-d₁₀、フェナントレン-d₁₂、
の500-μg/mL混合液）を用いた。

メタノール、ジクロロメタン、ヘキサンは
関東化学社製のダイオキシン類分析用を用
いた。

2-3 機器及び測定条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計
：Agilent 社製 HP6890/5973MSD
カラム : DB-5 (J&W)
0.25mmi. d. ×30m, 0.25 μm
注入法 : スプリットレス
注入量 : 2 μl
注入口温度 : 280℃
昇温条件 : 120℃ (1min) → (20℃/min)
→300℃ (8℃)

モニターイオン：
 Native-TBBPA；529（定量イオン）
 557（確認イオン）
¹³C₁₂-TBBPA；541
 クリセン-d₁₂；240

2-4 分析操作

均一化した魚介類試料10gをビーカーに精秤し、ケイ藻土と混合した後、33mLの高速溶媒抽出用セルに充填した。クリーンアップスパイク（¹³C₁₂-TBBPA）を25ng添加し、高速溶媒抽出装置（DIONEX ASE-300）を用いて抽出（溶媒：メタノール）した後（表6）、抽出液を80mLにし、分液ロートに移した。ヘキサン20mLで分配した後、メタノール層を1Lの分液ロートに移し、5%食塩水400mLを加えてジクロロメタン50mLで2回抽出した。抽出液をエバポレーターで濃縮した後、窒素ガスで乾固し、ジエチル硫酸による誘導体化（エチル化）を行った。1NのKOH/エタノールを0.5mL加えてよく溶解した後、ジエチル硫酸を0.2mL加えて、エチル化した。30分放置した後、1N KOH/エタノールを加えて5mLにし、70°Cで1時間アルカリ分解を行った。ヘキサン洗浄水を加えて8mLとし、ヘキサン1mLで2回抽出した後、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。標準溶液も同様の操作で誘導体化、ヘキサン抽出を行った。次にフロリジルカラムで精製を行った。パスツールにフロリジル0.5gを充填し、2%ジエチルエーテル/ヘキサン7mLで溶出した。窒素ガスで濃縮乾固し、1mLヘキサンに溶解した後、硫酸シリカゲルカラムで精製した。44%硫酸シリカゲルをパスツールピペットに0.5g充填し、サンプルを負荷させた。ジクロロメタン15mLで溶出した。溶出液を濃縮し、シリンジスパイクを加えて最終検液50μLとし、四重極GC/MSで測定した。定量は同位体希釈法によって行い、回収率はシリンジスパイクのクリセン-d₁₂とクリーンアップスパイクのピ

ーク比より計算した。

表6 高速溶媒抽出の条件

機器：DIONEX社製 ASE-300

| 抽出条件 | |
|----------|----------|
| オープン温度 | 50°C |
| 抽出圧力 | 1500psi |
| 抽出セル | 33mL |
| 設定温圧保持時間 | 10分 |
| 捕集ボトル | 200mL |
| フラッシュ容積 | セル容量の90% |
| ガスパーズ時間 | 120秒 |
| 静置サイクル数 | 3回 |

（倫理面への配慮）

臭素化ダイオキシンは、塩素化ダイオキシンのような毒性評価が定まっていないが、少なくとも2, 3, 7, 8-テトラブロモダイオキシンは2, 3, 7, 8-TCDDと同様の毒性を有するとされている。本研究を実施する実験室及び測定室は、ISO14001の認証を受けており、研究者自身の安全は勿論、研究所周辺への汚染防止などに十分な配慮をしているため、倫理上の問題はないと考えられる。

C. 結果と考察

1. 個別食品における臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテル汚染実態調査

今回、測定した臭素化ダイオキシンの検出下限値は、TeBDD/DF、PeBDD/DFが0.01 pg/g、HxBDD/DFが0.05pg/g、HpBDFが0.1pg/gであった。なお、OBDDの検出下限値は、測定毎の変動が大きく、一律には決められなかった。また、MonoBTricDD/DF及びMonoBTeCDD/DFが0.01pg/g、MonoBPcCDD～MonoBHpcCDDが0.05pg/gであった。図1はNative体PBDD/DFのHRGC/HRMSクロマトグラムである。

分析対象となった魚介類食品は、表1に示すように三地域から集めた生鮮魚介44試料及び加工食品1試料計45試料であった。九州（天草）、中部（伊勢湾・三河湾）のいずれの魚介類試料からも、PBDD/DFは検出されなかった。しかし、表7に示すように中国・四国（瀬戸内海）の試料の数例から、PBDD/PBDFを検出した。検出した試料は抽出からの再前処理を行い、DB-5及びMP65HTの2種類のカラムを用いたHRGC/HRMS測定によって確認した（図2-1-1～2-4）。具体的には、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDFをハモ、カレイ、タイNo. 2、アナゴ、サゴシ、ゲタ、タイNo. 1の7試料から、25.6pg/g（ハモ）～0.104pg/g（タイNo. 1）検出した。さらに、2, 3, 7, 8-TeBDDを0.016pg/g（タイNo. 1）、2, 3, 7, 8-TeBDFを0.029pg/g（アナゴ）、また、3-Br-2, 7, 8-CDFを0.020pg/g（アナゴ）検出した。平成15年度の調査では、キハダマグロとマスに1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDFを各0.05pg/g、また、3-Br-2, 7, 8-CDFをそれぞれ0.02pg/g（インダイ）、0.03pg/g（アラカブ）検出していることから、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF及び3-Br-2, 7, 8-CDFは高頻度に検出される臭素系ダイオキシンと考えられる。脂肪ベース濃度は、ハモ(753pg/g fat)、カレイ(120pg/g fat)、ゲタ(33pg/g fat)など底質に棲息する魚介類に特に高く、底質汚染がその原因であることが示唆される。個別食品毎の総TEQ濃度では、表7-2及び8に示すように、ND=0とした場合、0（アジ、エビ、カキ、サヨリ、イイダコ、マグロ、メバル等）～0.256 pgTEQ/g（ハモ）、平均では0.02pgTEQ/g（中国・四国（瀬戸内海））、0.006pgTEQ/g（三地域全体）となった。ND=1/2 x LODとした場合では、0.035pgTEQ/g（アジ、エビ、カキ、サヨリ、イイダコ、マグロ、メバル等）～0.29pgTEQ/g（ハモ）、平均では0.054pgTEQ/g（中国・四国（瀬戸内海））、0.041pgTEQ/g（三

地域全体）の汚染濃度となった。脂肪ベースTEQでは、ハモが7.52pgTEQ/gfatと最大値を示したが、これは、検出した1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDFの寄与が大きい。今回の定量値の評価について、構成する魚類等も異なり、単純比較は困難である。あえて、平成15年度調査⁵⁾（厚生労働省科学研究費補助金食品安全確保事業佐々木主任研究者）の鮮魚（55種類）の塩素化ダイオキシン類平均値1.287pgTEQ/gを参考値として用いると、今回のモノブROMポリクロロダイオキシンを含む臭素系ダイオキシンの平均値は、その値に比べ、0.5%（ND=0）～3.2%（ND=1/2 x LOD）であり、非常に小さいと言える。平成15年度の環境省での排出等実態調査⁴⁾では、難燃剤製造工場や難燃繊維加工工場からの排ガス、排水、降下煤じん、付近の公共用水域水質及び底質、難燃剤及び加工品を調査しており、特に一部の工場底質から、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF及び3-Br-2, 7, 8-CDFの他にも、2, 3, 7, 8-TeBDF、1, 2, 3, 7, 8-PeBDF、2, 3, 4, 7, 8-PeBDF、OBDD、OBDFが検出されたと報告している。中国・四国の試料購入場所が内海に面した町であり、周辺に存在する工業地帯の影響が強いと考えられる。したがって、今回検出されなかった上記の残りの化合物についても、微量かもしれないが、今後別の食品から検出されることが予想される。

一方、関連化合物としてのPBDEについては、測定した生鮮魚介試料すべてから数種の異性体が検出され、その定量値を同じく表9-1～9-3に示している。また、その異性体分布を図3に示した。PBDE異性体構成は4臭素化体である#47が主成分であり、エビやタコ、及び中国・四国ではカレイ、ゲタ、ハモなどの底質に棲息する魚種にDBDEの寄与が大きい傾向が見られる。また、マグロ、アラカブについてもDBDEが大きかったが、原因についてはまだ明らかでない。表10に

示すように、個体別総濃度平均値で見ると、中部地域が他の二地域よりも高い傾向が認められた。中部ではサワラ、サバ、ブリに1ng/gを超えるPBDEが検出された。これは、海域の汚染に加え、養殖餌のPBDE汚染が影響していることも考えられる。また、三地域とも、PBDE総濃度は脂肪含量と相関傾向があることが確認され（図4）、PBDEの高い生物濃縮性が示唆された。



図 1 Native-PBDD/DF標準溶液のマスクロマトグラム